

Т. Т. КОВАЛЮК, к. ф.-м. н. Э. В. МАЙСТРУК, д. ф.-м. н. П. Д. МАРЬЯНЧУК

Украина, Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича

E-mail: t.kovalyuk@chnu.edu.ua

МАГНИТНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$

Проведены исследования магнитных и кинетических свойств кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$, которые показали их высокую чувствительность к малейшим изменениям содержания магнитных ионов. На основе экспериментально полученных температурных зависимостей электропроводности и термо-эдс проведена оценка коэффициента термоэлектрической добротности образцов. Установлено, что особенности их магнитной восприимчивости обусловлены наличием кластеров разных размеров, а коэффициент Холла не зависит от температуры, что указывает на вырождение электронного газа. Термо-эдс для исследуемых образцов принимает отрицательные значения и возрастает по абсолютной величине при повышении температуры, что связано с уменьшением степени вырождения электронного газа.

Ключевые слова: кристалл, магнитная восприимчивость, кластер, электропроводность.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в направлении создания материалов, обладающих одновременно магнитными и полупроводниковыми свойствами, а также новых ферромагнитных полупроводников с достаточно высокой температурой Кюри (выше комнатной), которые могли бы быть использованы в качестве спиновых инжекторов в приборах спинтроники при комнатной температуре и при слабом внешнем магнитном поле. Твердые растворы на основе халькогенидов ртути и кадмия с содержанием 4f-элементов относятся к классу полумагнитных полупроводников, обладающих интересными свойствами [1–8], более широкими функциональными возможностями и улучшенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с широко используемыми $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$. Именно это вызывает интерес к кристаллам на основе таких твердых растворов, в которых часть атомов ртути замещена атомами диспрозия (Dy) — его присутствие может приводить к ферромагнитному упорядочению в материале, что может быть использовано в приборах спинтроники.

Магнитные измерения можно применять для определения компонентного состава полумагнитного твердого раствора, распределения магнитного компонента по кристаллу и степени неупорядоченности твердого раствора, что важно с технологической точки зрения. Зависимость обменного взаимодействия в кристаллах от магнитного поля, температуры, термообработки или концентрации компонентов можно использовать для тонкого управления величиной запрещенной энергетической зоны, т. е. существенно расширить возможности использования материала.

Целью данной работы является исследование магнитных и кинетических свойств кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ и определение их параметров.

Методика эксперимента

Кристаллы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ выращены методом Бриджмена из смеси элементарных веществ Se (ОСЧ 22-4), Cd (7N), Dy (ДиМД-1), Hg (P-10⁻⁶). Мольная доля кадмия в шихте, загружаемой в ампулу, составляла 0,2, доля диспрозия — 0,02. Для выбора температуры синтеза и выращивания были использованы диаграммы состояния твердых растворов, входящих в состав кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ [9].

Ампулы изготавливались из толстостенного кварца с вытянутым конусообразным концом. Для того чтобы предотвратить взаимодействие загружаемого материала с кварцем, ампулы графитизировали, после чего их повторно сушили в вакуумном шкафу и оставляли в вакууме до загрузки в нее шихты. После загрузки ампулу вакуумировали до давления 10⁻² Па и запаивали.

Образцы для исследований (3 шт.) вырезали из полученного кристалла. Содержание Cd в них принималось равным его количеству в шихте, т. е. $x=0,2$. Что касается Dy, то поскольку магнитные ионы распределяются в слитке неравномерно, значения его концентрации (y) в каждом из образцов уточнялись путем исследований их магнитной восприимчивости. Получено, что для образца № 1 $y=0,011$; № 2 $y=0,013$; № 3 $y=0,017$.

Исследование магнитных свойств образцов проводилось методом Фарадея в интервале температуры $T=77–300$ К и магнитного поля $H=0,25–4$ кЭ. Измерения магнитной восприимчивости χ проводились относительно этало-

на с известным ее значением, исследуемые образцы (массой около 200 мг) размещались в тех точках магнитного поля, где находился эталонный образец при градуировке установки. Для регистрации взаимодействия исследуемого образца с магнитным полем использовали электронные весы ЭМ-И-ЗМ с чувствительностью 1 мкг. Регистрация измеряемого сигнала проводилась с помощью универсального цифрового вольтметра Picotest M3500A с погрешностью $\pm(0,004...0,008)\%$ в зависимости от предела, поэтому случайная погрешность была незначительной. Проведенные оценки показывают, что суммарная погрешность при измерении магнитной восприимчивости не превышает 1% и состоит в основном из систематической погрешности, связанной с определением массы образца и эталона, а также с неточностью расположения образца в магнитном поле, и случайной, которая обусловлена неточностью измерения величины сигнала.

Исследования кинетических коэффициентов проводили в интервале $T=77-300$ К и $H=0,5-5$ кЭ (размер образцов $8 \times 2 \times 1,5$ мм). Суммарная погрешность определения электропроводности составляет 2%, коэффициента Холла — 6%, коэффициента термо-эдс — не превышает 6%.

Магнитные свойства кристаллов

$\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$

Материал $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ — парамагнитный, и, соответственно, магнитная восприимчивость χ исследуемых образцов имеет характерный для парамагнетиков вид. На рис. 1, а видно, что χ возрастает при уменьшении T , что обусловлено уменьшением разориентирующего действия тепловых колебаний атомов кристаллической решетки на ориентацию магнитных моментов атомов диспрозия в магнитном поле.

На основе измеренных зависимостей $\chi=f(T)$ были построены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ_f^{-1} атомов Dy (рис. 1, б):

$$\chi_f^{-1} = (\chi - \chi_0), \quad (1)$$

где χ_0 — диамагнитный вклад кристаллической решетки, который создан атомами Hg, Se, Cd, Dy (без вклада $4f$ -электронов диспрозия).

При этом вкладом носителей заряда в величину χ кристалла пренебрегали. Из исследований магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ следует, что все полученные зависимости $1/\chi_f=f(T)$ в исследуемом интервале температур описываются законом Кюри — Вейса

$$\chi = C/(T - \Theta), \quad (2)$$

где C — постоянная Кюри;

Θ — парамагнитная температура Кюри.

Экстраполяция прямолинейных участков графиков зависимости $1/\chi_f=f(T)$ до пересечения

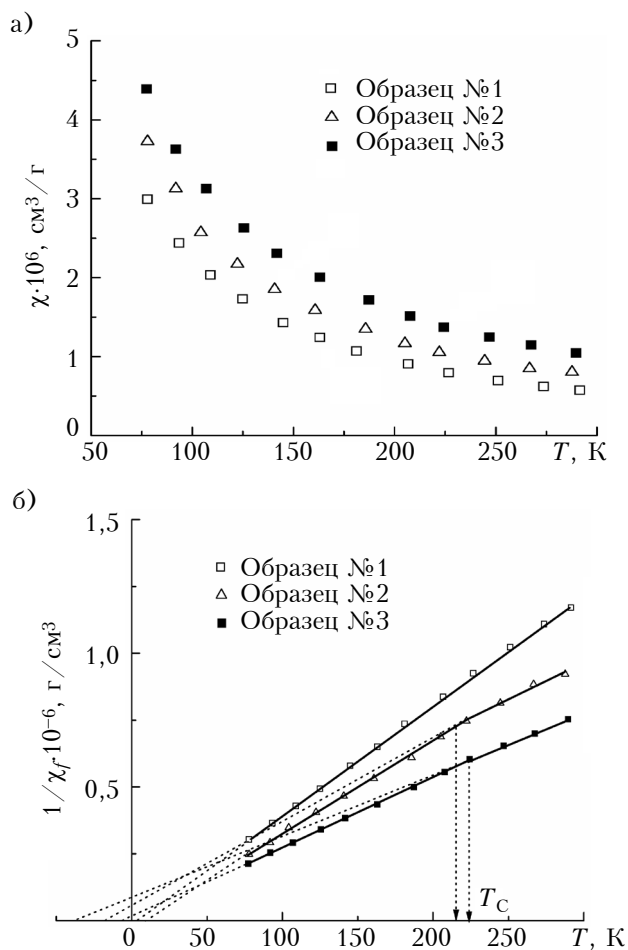


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости атомов диспрозия (а) и ее обратной величины (б) для трех исследуемых образцов кристаллов $\text{Hg}_{0,8-y}\text{Cd}_{0,2}\text{Dy}_y\text{Se}$

с осью температур указывает на то, что $\Theta > 0$, т. е. между «магнитными» атомами осуществляется обменное взаимодействие ферромагнитного характера. Изломы на графиках зависимости $1/\chi_f=f(T)$ могут быть обусловлены наличием в кристаллах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ кластеров, а точнее их переходом из «магнитоупорядоченного» в парамагнитное состояние при температуре Кюри T_C . Свидетельством того, что при $T = T_C$ действительно происходит переход кластеров из «магнитоупорядоченного» в парамагнитное состояние, является увеличение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ с ростом температуры.

Согласно модели, описанной в [10], в кристаллах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ могут образовываться кластеры, состоящие из атомов диспрозия, которые занимают близко расположенные узлы и междоузлия, и между ними может возникать прямое или не прямое (через атомы Se) обменное взаимодействие ферромагнитного (антиферромагнитного) характера. С увеличением размеров кластеров значения T_C , которые их ха-

Параметры образцов кристаллов $Hg_{0,8-y}Cd_{0,2}Dy_ySe$

№ образца	T_C , К	$\mu_{эф}, \mu_0^*$	θ , К	$n \cdot 10^{-18}, \text{см}^{-3}$	$-\alpha$, мкВ/К	σ , Ом $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	λ , Вт/(см·К)	$Z \cdot 10^3, \text{К}^{-1}$
1 ($y=0,011$)	—	6,34	4	2,2	106	840	0,019	0,49
2 ($y=0,013$)	215	6,58 6,78	8 -18	3,2	79	1377		0,45
3 ($y=0,017$)	223	6,27 6,86	-5 -38	2,7	90	1160		0,49

* μ_0 — магнетон Бора

рактически не зависят от температуры, что указывает на вырождение электронного газа, а подвижность электронов μ_H уменьшается при ее увеличении, что указывает на преобладание рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки.

Экстраполяция усредненных в области высоких температур участков зависимостей $1/\chi_f=f(T)$ до пересечения с осью температур (при $T \geq 290\text{К}$ между атомами 4f-элементов отсутствует магнитное упорядочение и их магнитный момент совпадает с полученным теоретически) дает значение Θ , которое позволяет определить содержание «магнитного» компонента в образцах. Магнитные параметры $\mu_{эф}$ и Θ трех исследуемых образцов приведены в таблице (для образцов № 2 и № 3 каждая верхняя строка соответствует более низкотемпературному прямолинейному участку на кривой $1/\chi_f=f(T)$ по сравнению с нижней).

Приведенные на рис. 1 и в таблице данные для трех образцов $Hg_{0,8-y}Cd_{0,2}Dy_ySe$ с разным содержанием Dy свидетельствуют о том, что магнитные свойства кристаллов весьма чувствительны к малейшим изменениям содержания магнитных ионов.

Кинетические свойства кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$

Закономерности изменения кинетических коэффициентов исследуемых образцов при изменении температуры позволяют предположить, что на явления переноса в этих кристаллах в основном влияют вакансии в подрешетке Se и междоузельные атомы ртути, поскольку известно, что в селениде ртути и твердых растворах на его основе они являются донорами.

Температурная зависимость электропроводности σ исследуемых образцов (рис. 2, а) характерна для металлов, когда σ уменьшается с ростом температуры, что обусловлено уменьшением подвижности электронов. Коэффициент термо-эдс α для всех образцов имеет отрицательные значения, которые возрастают по абсолютной величине при повышении температуры (рис. 2, б), что связано с уменьшением степени вырождения электронного газа.

Как видно на рис. 3, коэффициент Холла исследуемых кристаллов $R_H=1/(en)$ (где n — концентрация электронов, см. таблицу) практически не зависит от температуры, что указывает на вырождение электронного газа, а подвижность электронов μ_H уменьшается при ее увеличении, что указывает на преобладание рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки.

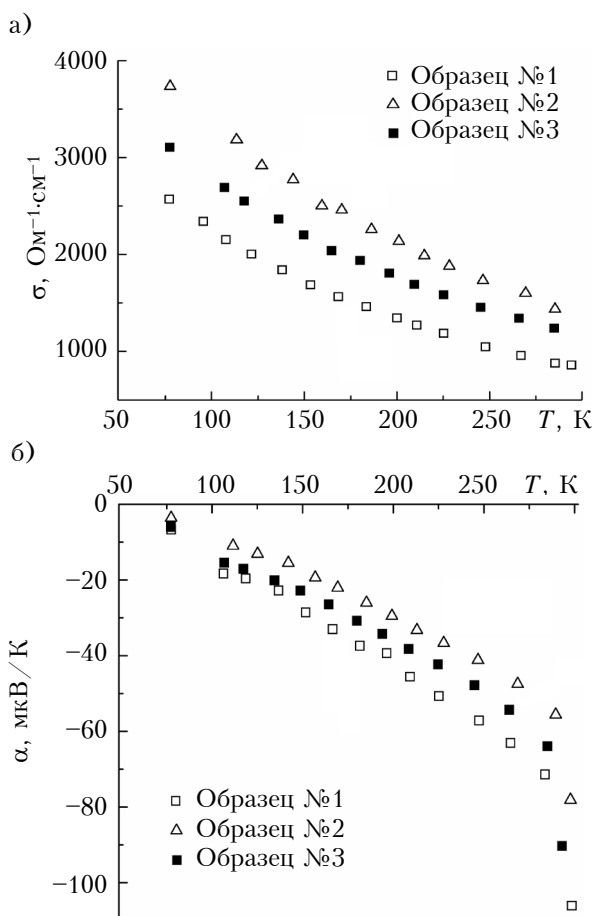


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-эдс кристаллов $Hg_{0,8-y}Cd_{0,2}Dy_ySe$

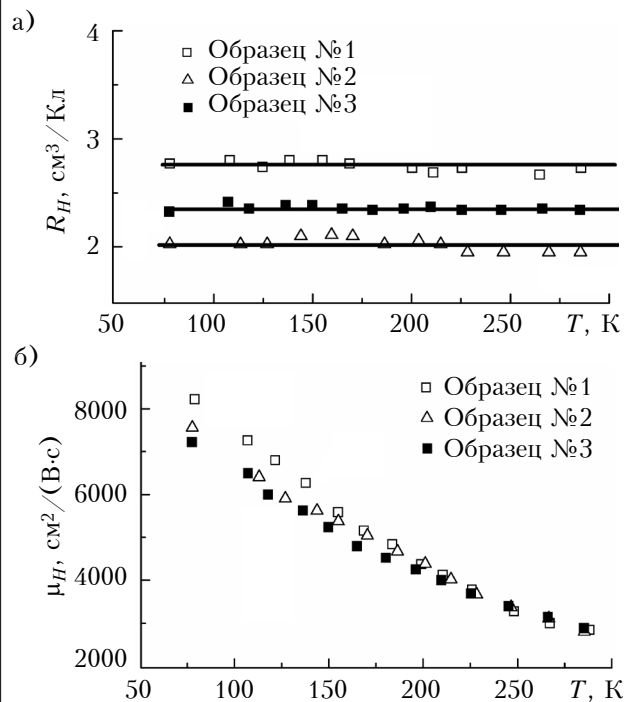


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла (а) и подвижности электронов (б) для трех исследуемых образцов кристаллов $\text{Hg}_{0.8-y}\text{Cd}_{0.2}\text{Dy}_y\text{Se}$

Коэффициент термоэлектрической добротности кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$

Коэффициент термоэлектрической добротности Z исследуемых кристаллов определен на основе полученных экспериментальных температурных зависимостей удельной электропроводности и коэффициента термо-эдс при $T=300$ К по формуле $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$. (3)

Поскольку в литературе отсутствует информация об исследованиях твердых растворов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$, нет и данных об их теплопроводности λ . В связи с этим при расчетах Z использовали значение решеточной теплопроводности HgSe $\lambda_p \approx 0,019$ Вт/(см·К) [11]. Полученные значения Z для исследуемых образцов приведены в таблице. Следует отметить, что они носят оценочный характер и, видимо, несколько занижены по сравнению с действительными значениями, которые можно было бы получить при наличии экспериментальных значений λ кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$.

Выводы

Таким образом, установлено, что исследованные кристаллы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ обладают n -типом проводимости, их коэффициент Холла практически не зависит от температуры, а электропроводность уменьшается с ростом температуры. Они обладают одновременно магнитными и полупроводниковыми свойствами, а это указывает на перспективность использования $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ в приборах спинтроники.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Леринман Н.К., Марьянчук П.Д., Пономарев А.И., Сабирзянова Л.Д., Шелушнина Н.Г. Эффект вскипания дырок и особенности магнитосопротивления полумагнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ // ФТП. — 1997. — Т. 31, № 10. — С. 1198–1205.
2. Ковалюк Т.Т., Майструк Э. В., Марьянчук П. Д. Магнитные, кинетические и оптические свойства кристаллов $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Dy}_y\text{Te}$ // Неорганические материалы. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 468–472.
3. Romcevic M., Kulbachinskii V.A., Romcevic N., Maryanchuk P.D., Churilov L.A. Optical properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ // Infrared Physics and Technology. — 2005. — Vol. 46, iss. 5. — P. 379–387. DOI: 10.1016/j.infrared.2004.06.007
4. Кульбачинский В.А., Чурилов И.А., Марьянчук П.Д., Луний Р.А. Гальваномагнитные свойства полумагнитных полупроводников $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ // ЖЭТФ. — 1997. — Т. 112, вып. 5 (11). — С. 1809–1815.
5. Кульбачинский В.А., Чурилов И.А., Марьянчук П.Д., Луний Р.А. Влияние Se на гальваномагнитные эффекты в полумагнитных полупроводниках $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ // ФТП — 1998. — Т. 32, № 1. — С. 57–60.
6. Milivojevic D., Babic Stojic B., Stojic M., Kulbachinskii V.A., Maryanchuk P.D., Churilov I.A. Electron paramagnetic resonance studies of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ // Solid State Communications 122. — 2002. — P. 389–393. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00132-1
7. Марьянчук П.Д., Майструк Э.В. Гигантское магнитосопротивление в кристаллах $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$ // Изв. вузов. Физика. — Т. 50, № 10. — 2007. — С. 29–34.
8. Kovalyuk T. T., Maryanchuk P. D., Maistruk E. V., Kozarskyi D. P. Optical properties of $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$ crystals // Russian Physics Journal. — 2013. — Vol. 56, iss. 7. — P. 831–836. DOI: 10.1007/s11182-013-0106-5
9. Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник. — Москва: Наука, 1978.
10. Maryanchuk P.D., Maistruk E.V. Effect of heat treatment in sulfur and mercury vapors on the magnetic susceptibility of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ // Inorganic Materials. — 2008. — Vol. 44, iss. 5. — P. 475–480. DOI: 10.1134/S0020168508050087
11. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. — Москва: Наука, 1972.

Дата поступления рукописи
в редакцию 24.12.2013 г.

Т. Т. КОВАЛЮК, Е. В. МАЙСТРУК, П. Д. МАР'ЯНЧУК

Україна, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
E-mail: t.kovalyuk@chnu.edu.ua

МАГНІТНІ ТА КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$

Проведено дослідження магнітних і кінетичних властивостей кристалів $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Dy}_y\text{Se}$, які показали їх високу чутливість до найменших коливань вмісту магнітних іонів. На основі експериментально от-

риманих температурних залежностей електропровідності і термо-ерс проведено оцінку коефіцієнта термоелектричної добротності зразків. Встановлено, що особливості їх магнітної сприйнятливості обумовлені наявністю кластерів різних розмірів, а коефіцієнт Холла не залежить від температури, що вказує на виродження електронного газу. Термо-ерс для досліджуваних зразків приймає негативні значення і зростає за абсолютною величиною при підвищенні температури, що пов'язано із зменшенням ступеня виродження електронного газу.

Ключові слова: кристал, магнітна сприйнятливість, кластер, електропровідність.

DOI: 10.15222/TKEA2014.1.47
УДК 621.315.592

T. T. KOVALYUK, E. V. MAISTRUK, P. D. MARYANCHUK
Ukraine, Yuriy Fedkovych Chernovtsi National University
E-mail: t.kovalyuk@chnu.edu.ua

MAGNETIC AND KINETIC PROPERTIES OF CRYSTALS $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$

This paper presents research results on the magnetic and kinetic properties of $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ crystals. The coefficient of thermoelectric figure of merit of $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ crystals is determined on the basis of the temperature dependence of electrical conductivity and thermoelectric power. The temperature dependence of the magnetic susceptibility χ has the form typical for paramagnets and decreases with the temperature increase. The growth of χ with the decrease of T results from the decrease in the disorienting effect of thermal vibrations of the atoms in crystal lattice on orientation of the magnetic moments of Dy in magnetic field. The authors have established that the characteristics of the magnetic susceptibility result from the presence of clusters with different sizes.

The characteristic properties of the changes in kinetic coefficients with temperature variation for $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ samples suggests that vacancies in the Se sublattice and interstitial mercury mainly affect the transport phenomena in these crystals. It is known that mercury chalcogenides and solid solutions based on mercury interstitials and vacancies in the chalcogen sublattice are donors.

The temperature dependence of the electrical conductivity for $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ are metallic in character, that is decreases with increasing temperature due to decreasing mobility of electrons, the Hall coefficient of the crystals $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ does not depend on temperature, which is associated with the degeneracy of the electron gas. Thermoelectric power for $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ samples is negative and its absolute value increases with the temperature increase due to reduction in the degree of degeneracy of the electron gas. Research results indicate prospects of the application of $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ crystals in spintronics devices.

Keywords: crystal, magnetic susceptibility, cluster, electric conductivity.

REFERENCES

1. Lerinman N.K., Mar'yanchuk P.D., Ponomarev A.I., Sabirzyanova L.D., Shelushinina N.G. Hole boil-off and the magnetoresistance of the semimagnetic semiconductor $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$. *Semiconductors*, 1997, vol. 31, no 10, pp. 1030-1036. DOI: 10.1134/1.1187019
2. Kovalyuk T.T., Maistruk E.V., Maryanchuk P.D. Magnetic, optical, and kinetic properties of $Hg_{1-x-y}Mn_xDy_yTe$ crystals. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no 5, pp. 445-449. DOI: 10.1134/S0020168513050051
3. Romcevic M., Kulbachinskii V.A., Romcevic N., Maryanchuk P.D., Churilov L.A. Optical properties of $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$. *Infrared Physics and Technology*, 2005, vol. 46, iss. 5, pp. 379-387. DOI: 10.1016/j.infrared.2004.06.007
4. Kul'bachinskii V. A., Churilov I. A., Mar'yanchuk P. D., Lunin R. A. Galvanomagnetic properties of $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$ semimagnetic semiconductors. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1997, vol. 85, iss. 5, pp. 989-993. DOI: 10.1134/1.558405
5. Kulbachinskii V. A., Churilov I. A., Maryanchuk P. D., Lunin R. A. Effect of selenium on the galvanomagnetic properties of the diluted magnetic semiconductor $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$. *Semiconductors*, 1998, vol. 32, no 1, pp. 49–51. DOI: 10.1134/1.1187367
6. Milivojevic D., Babic Stojic B., Stojic M., Kulbachinskii V.A., Maryanchuk P.D., Churilov I.A. Electron paramagnetic resonance studies of $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$. *Solid State Communications*, 2002, vol. 122, iss. 7–8, pp. 389-393. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00132-1
7. Maryanchuk P.D., Maistruk E. V. Giant magnetoresistance in $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yTe$ crystals. *Russian Physics Journal*, 2007, vol. 50, no 10, pp. 985-992. DOI: 10.1007/s11182-007-0143-z
8. Kovalyuk T. T., Maryanchuk P. D., Maistruk E. V., and Koziarskyi D. P. Optical properties of $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ crystals. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, iss. 7, pp. 831-836. DOI: 10.1007/s11182-013-0106-5
9. *Tverdye rastvory v poluprovodnikovykh sistemakh* [Solid solutions in semiconductor systems. Reference book] Moscow, Nauka, 1978, 188 p. (in Russian)
10. Maryanchuk P.D., Maistruk E.V. Effect of heat treatment in sulfur and mercury vapors on the magnetic susceptibility of $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$. *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, iss. 5, pp. 475–480. DOI: 10.1134/S0020168508050087
11. Mogilevskii B.M., Chudnovskii A.F. *Teploprovodnost' poluprovodnikov* [The thermal conductivity of semiconductors] Moscow, Nauka 1972, 535 p.